



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 06 147 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 09 B 67/38

②① Aktenzeichen: 101 06 147.1
②② Anmeldetag: 10. 2. 2001
④③ Offenlegungstag: 14. 8. 2002

DE 101 06 147 A 1

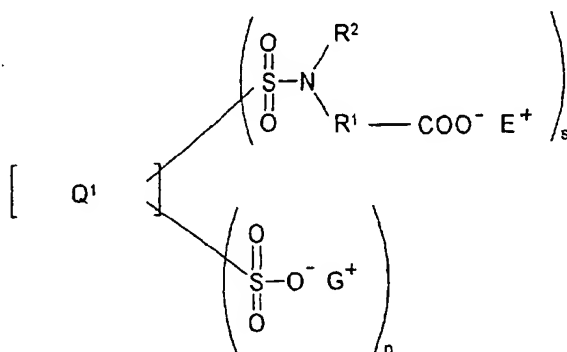
⑦① Anmelder:
Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Weber, Joachim, Dr., 65929 Frankfurt, DE; Wilker,
Gerhard, Dr., 64546 Mörfelden-Walldorf, DE;
Brychcy, Klaus, Dr., 60488 Frankfurt, DE; Dietz,
Erwin, Dr., 61462 Königstein, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Saure Pigmentdispergatoren und Pigmentzubereitungen
⑤⑦ Die Erfindung betrifft neue Pigmentdispergatoren der
Formel (I)

der Phthalocyanin-, Azo-, Benzimidazol-, Disazokon-
densations-, Perinon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-,
Anthanthron-, Indanthron-, Dioxazin-, Diketopyrrolopyr-
rol-, Indigo-, Thioindigo-, Thiazinindigo-, Isoindolin-,
Isoindolinon-, Pyranthron-, Isoviolanthron-, Flavanthron-
oder Anthrapyrimidin-Pigmente ist.



worin
Q¹ ein Rest eines organischen Pigments aus der Gruppe
der Perinon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Anthan-
thron-, Indanthron-, Dioxazin-, Diketopyrrolopyrrol-, Indi-
go-, Thioindigo-, Thiazinindigo-, Isoindolin-, Isoindoli-
non-, Pyranthron-, Isoviolanthron-, Flavanthron- oder An-
thrapyrimidin-Pigmente ist;
s eine Zahl von 1 bis 5 darstellt;
n eine Zahl von 0 bis 4 darstellt;
wobei die Summe von s und n 1 bis 5 beträgt;
sowie Pigmentzubereitungen, gekennzeichnet durch ei-
nen Gehalt an mindestens einem organischen Pigment
und einem Pigmentdispergator der Formel (1), worin
Q¹ ein Rest eines organischen Pigments aus der Gruppe

DE 101 06 147 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pigmentdispergatoren und neue Pigmentzubereitungen mit verbesserten coloristischen und rheologischen Eigenschaften sowie deren Herstellung und Verwendung zum Pigmentieren von hochmolekularen Materialien.

[0002] Pigmentzubereitungen sind Kombinationen von Pigmenten und pigmentären Dispergiernitteln, letztere werden im folgenden Pigmentdispergatoren genannt. Diese Pigmentdispergatoren sind strukturell zu Pigmenten analog und werden beispielsweise aus Substanzen mit pigmentärem Charakter, vorzugsweise aus den organischen Pigmenten selbst, durch Substitution mit spezifisch wirksamen Gruppen hergestellt. Die Pigmentdispergatoren werden den Pigmenten zugesetzt, um die Dispergierung in den Anwendungsmedien, insbesondere in Lacken, zu erleichtern und um die rheologischen und coloristischen Eigenschaften der Pigmente zu verbessern. Die Viskosität der hochpigmentierten Lackkonzentrate (Millbase) wird erniedrigt und die Flockung der Pigmentteilchen vermindert. Dadurch kann beispielsweise die Transparenz und der Glanz erhöht werden. Dies ist insbesondere bei Metallpigmenten erwünscht.

[0003] Es gibt eine Vielzahl von Vorschlägen zur Verbesserung der rheologischen und coloristischen Eigenschaften von organischen Pigmenten durch Zusatz von pigmentären oder nichtpigmentären Hilfsmitteln, die jedoch nicht immer zum erhofften Resultat führen.

[0004] Die JP 08 029 777 und die JP 01 088 505 offenbaren in Wasser lösliche Farbstoffe mit Carboxylgruppen auf Basis von Zn-Phthalocyaninen, die JP 62 253 662, JP 01 190 770, EP 649 881 und EP 719 847 offenbaren in Wasser lösliche Farbstoffe mit Carboxylgruppen auf Basis von Cu-Phthalocyaninen. Die GB 1 429 177, die DE 29 16 484, die EP 39 306 und die JP 57 059 969 offenbaren in Wasser lösliche Azofarbstoffe mit Carboxylgruppen. Farbstoffe sind im Anwendungsmedium lösliche Farbmittel und tragen daher entsprechend löslichmachende Gruppen; im Gegensatz zu Pigmenten, die im Anwendungsmedium nicht löslich sind. In Wasser lösliche Farbstoffe eignen sich beispielsweise nicht zum Pigmentieren von Lacksystemen auf wässriger Basis, da sie ungenügende Echtheiten wie Lösemittel- oder Überlackiererechtheiten zeigen.

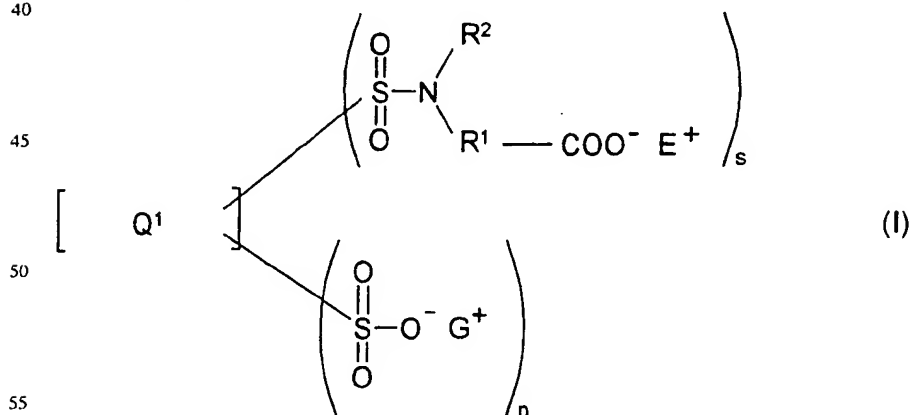
[0005] Die GB 2 025 954 und die EP 147 364 offenbaren wasserlösliche Substanzen mit Carboxylgruppen auf Basis Anthrachinon für die Abwasserbehandlung, die JP 58-52360 offenbart von Anthrachinon abgeleitete Verbindungen mit Carboxyl-Gruppen.

[0006] In US 5 698 618 werden Pigmentdispergatoren mit freien Sulfonsäuregruppen beschrieben. Die EP 1 026 207 offenbart Pigmentdispergatoren mit freien Sulfonsäure- oder Carboxylgruppen. In EP-A-224 445 werden Pigmentdispergatoren mit Sulfonsäure- oder Carboxylgruppen beschrieben. Die mit diesen Pigmentdispergatoren hergestellten Pigmentzubereitungen erfüllen jedoch nicht alle Anforderungen hinsichtlich der anwendungstechnischen Eigenschaften, die an Pigmentzubereitungen gestellt werden.

[0007] Es bestand ein Verbesserungsbedarf und daher die Aufgabe, Pigmentdispergatoren zu finden, die für die verschiedenen Pigmentklassen einfach zugänglich sind, universell bei den verschiedenen Pigmentklassen anwendbar sind, und durch deren Einsatz man neue Pigmentzubereitungen zur Verfügung stellen kann, die im Vergleich zum Stand der Technik überlegene Eigenschaften haben.

[0008] Es wurde gefunden, dass die Aufgabe überraschenderweise durch nachstehend definierte carboxylgruppenhaltige Pigmentdispergatoren gelöst wird.

[0009] Gegenstand der Erfindung sind Pigmentdispergatoren der allgemeinen Formel (I).



worin

Q^1 ein Rest eines organischen Pigments aus der Gruppe der Perinon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Anthanthron-, Indanthron-, Dioxazin-, wie beispielsweise Triphenyldioxazine, Diketopyrrolopyrrol-, Indigo-, Thioindigo-, Thiazinindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Pyranthron-, Isoviolanthron-, Flavanthron- oder Anthrapyrimidin-Pigmente ist;

s eine Zahl von 1 bis 5 darstellt;

n eine Zahl von 0 bis 4 darstellt;

wobei die Summe von s und n 1 bis 5 beträgt;

R^1 einen bivalenten verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, oder einen C_5 - C_7 -Cycloalkylenrest, oder einen bivalenten aromatischen Rest mit 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2 aromatischen Ringen, wobei die Ringe kondensiert vorliegen oder durch eine Bindung verknüpft sein können, wie beispielsweise ein Phenyl-, Biphenyl- oder Naphthyl-Rest, oder einen heterocyclischen Rest mit 1, 2 oder 3 Ringen, der 1, 2, 3 oder 4 Heteroatome aus der Gruppe O, N und S enthält, oder eine Kombination davon bedeutet;

wobei die vorstehend genannten Kohlenwasserstoff-, Cycloalkylen-, Aromaten- und Heteroaromaten-Reste durch 1, 2, 3 oder 4 Substituenten aus der Gruppe OH, CN, F, Cl, Br, NO₂, CF₃, C₁-C₆-Alkoxy, S-C₁-C₆-Alkyl, NHCONH₂, NH(CNH)NH₂, NHCO-C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkyl, COOR²⁰, CONR²⁰R²¹, NR²⁰R²¹, SO₂R²⁰ oder SO₂-NR²⁰R²¹ substituiert sein können, wobei R²⁰ und R²¹ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Phenyl oder C₁-C₆-Alkyl bedeuten; R² Wasserstoff, IIR¹ oder R¹-COO-T⁺ bedeutet;

I⁺ und G⁺ unabhängig voneinander H⁺ oder das Äquivalent M^{m+}/m eines Metallkations M^{m+} aus der 1. bis 5. Hauptgruppe oder aus der 1. oder 2. oder der 4. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems der chemischen Elemente bezeichnet, wobei m eine der Zahlen 1, 2 oder 3 ist, wie beispielsweise Li¹⁺, Na¹⁺, K¹⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Al³⁺, Cr³⁺ oder Fe³⁺; ein Ammoniumion N⁺R⁹R¹⁰R¹¹R¹²

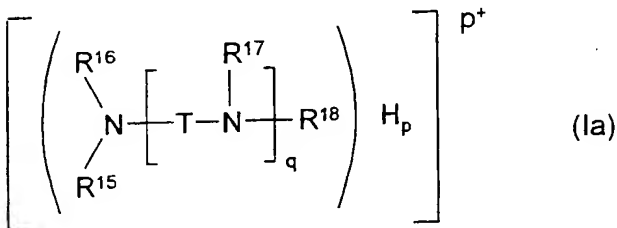
wobei die Substituenten R⁹, R¹⁰, R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, C₁-C₃₀-Alkyl, C₂-C₃₀-Alkenyl, C₅-C₃₀-Cycloalkyl, Phenyl, (C₁-C₆)-Alkyl-phenyl, (C₁-C₄)-Alkylen-phenyl, beispielsweise Benzyl, oder eine (Poly)alkylenoxy-gruppe der Formel -[CH(R⁸⁰)-CH(R⁸⁰)-O]_k-H sind, in der k eine Zahl von 1 bis 30 ist und die beiden Reste R⁸⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder, sofern k > 1 ist, eine Kombination davon bedeuten;

und worin als R⁹, R¹⁰, R¹¹ und/oder R¹² ausgewiesenes Alkyl, Alkenyl, Cyclophenyl, Phenyl oder Alkylphenyl durch Amino, Hydroxy, und/oder Carboxy substituiert sein können;

oder wobei die Substituenten R⁹ und R¹⁰ zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges gesättigtes Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome aus der Gruppe O, S und N enthält, bilden können, beispielsweise vom Pyrrolidin-, Imidazolidin-, Hexamethylenimin-, Piperidin-, Piperazin- oder Morpholin-Typ;

oder wobei die Substituenten R⁹, R¹⁰ und R¹¹ zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges aromatisches Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome aus der Gruppe O, S und N enthält und an dem ggf. zusätzliche Ringe ankondensiert sind, bilden können, beispielsweise vom Pyrrol-, Imidazol-, Pyridin-, Picolin-, Pyrazin-, Chinolin- oder Isochinolin-Typ;

oder worin E⁺ und/oder G⁺ ein Ammoniumion der Formel (1a) bedeutet,



worin R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ und R¹⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine (Poly)alkylenoxygruppe der Formel -[CH(R⁸⁰)-CH(R⁸⁰)-O]_k-H bedeuten, in der k eine Zahl von 1 bis 30 ist und die beiden Reste R⁸⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder, sofern k > 1 ist, eine Kombination davon bedeuten;

q eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5 ist;

p eine Zahl von 1 bis 5, wobei p ≤ q + 1 ist;

T einen verzweigten oder unverzweigten C₂-C₆-Alkylenrest bedeutet; oder worin T, wenn q > 1 ist, auch eine Kombination von verzweigten oder unverzweigten C₂-C₆-Alkylenresten sein kann.

[0010] Bevorzugte Reste Q¹ eines organischen Pigments im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise C.I. Pigment Yellow 108, 109, 110, 138, 139, 173, 185; Pigment Orange 42, 43, 48, 49, 61, 71, 73; Pigment Red 88, 122, 168, 192, 194, 202, 206, 207, 209, 254, 255, 264, 272; Pigment Violet 19, 23, 37.

[0011] Von besonderem Interesse sind Pigmentdispergatoren der Formel (I) mit s = 1 bis 3, n = 0 bis 2 und der Summe aus s und n von 1 bis 3. Insbesondere sind Pigmentdispergatoren der Formel (I) mit s = 1 bis 2,5, n = 0 bis 1 und der Summe aus s und n von 1 bis 2,5 von Interesse.

[0012] Von besonderem Interesse sind weiterhin Pigmentdispergatoren der Formel (I), worin R¹ eine verzweigte oder unverzweigte C₁-C₁₀-Alkylen-Gruppe, insbesondere Ethylen, Propylen oder Butylen, oder ein Phenylrest ist.

[0013] Von besonderem Interesse sind weiterhin Pigmentdispergatoren der Formel (I), worin R² Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, insbesondere H, Methyl oder Ethyl, bedeutet.

[0014] Von besonderem Interesse sind weiterhin Pigmentdispergatoren der Formel (I), bei denen E⁺ und G⁺ die Bedeutung H⁺ oder Na⁺ haben, oder wobei im Falle des Äquivalents M^{m+}/m das Metallkation M^{m+} die Bedeutung Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ oder Al³⁺ hat.

[0015] Die erfindungsgemäßen Pigmentdispergatoren lassen sich durch Chlorsulfonierung von organischen Pigmenten aus der Gruppe der Perinon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Anthanthron-, Indanthron-, Dioxazin-, wie beispielsweise Triphenyldioxazine, Diketopyrrolopyrrol-, Indigo-, Thioindigo-, Thiazinindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Pyranthron-, Isoviolanthron-, Flavanthron- oder Anthrapyrimidin-Pigmente,

Umsetzung des Sulfochlorids mit einer Aminocarbonsäure der Formel (V).



worin R¹ und R² die oben genannte Bedeutung haben, und gegebenenfalls Umsetzung oder Verlackung der freien Säure

mit einem G^+ oder E^+ zugrundeliegenden Metallsalz oder Ammoniumsalz herstellen.

[0016] Als Aminocarbonsäuren der allgemeinen Formel (V) können beispielsweise α -, β -, γ -, δ -, ϵ -Aminocarbonsäuren, wie Glycin, Methylglycin, Sarkosin, Aminopropionsäuren, wie α - und β -Alanin oder 3-Amino-3-phenylpropionsäure, Valin, Leucin, Isoleucine, Cycloleucin, Tryptophan, Histidin, Serin, Isoleucin, Threonin, Methionin, Ornithin, Arginin, Citrullin, Lysin, Asparagin, Asparaginsäure, Glutamin, Glutaminsäure, Phenylalanin und substituierte Phenylalanine, wie Tyrosin oder Dopa, Prolin, 1-Aminocyclohexancarbonsäure, Aminobuttersäuren, wie 1,3-Diaminobuttersäure, Aminovaleriansäuren, 5-Aminolävulinsäure, Aminocapronsäuren, 2-Aminoadipinsäure, 2,6-Diaminopimelinsäure, Aminocaprylsäure, substituierte oder unsubstituierte Aminobenzoesäuren, wie m- oder p-Aminobenzoesäure, p-Aminosalicylsäure, Aminoisophthalsäure oder Aminoterephthalsäure, eingesetzt werden.

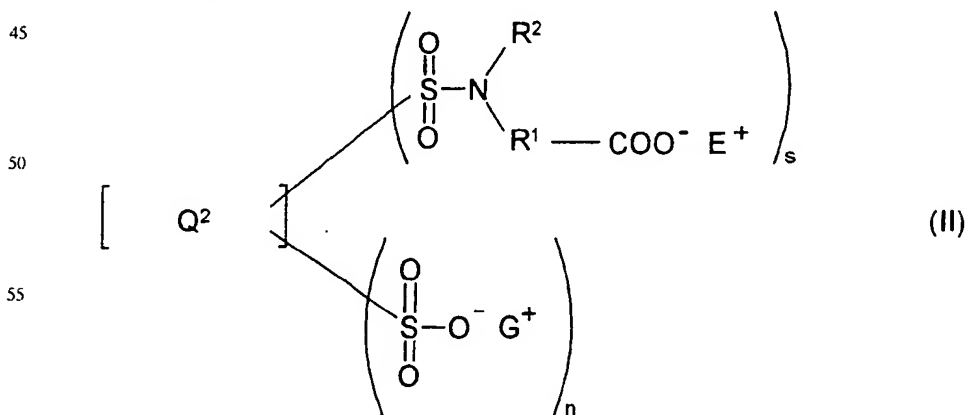
[0017] Die Chlorsulfonierung wird zweckmäßigerweise so durchgeführt, dass Chlorsulfonsäure im 4- bis 40fachen Gewichtsüberschuß, bezogen auf das Pigment, eingesetzt und vorzugsweise zusätzlich noch eine 1- bis 20fache, bevorzugt 1- bis 10fache, molare Menge, bezogen auf das Pigment, an Thionylchlorid eingesetzt wird. Die Chlorsulfonierung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von -10 bis 200°C , insbesondere bei 0 bis 150°C , gegebenenfalls unter Druck, durchgeführt. Das Pigment-Sulfochlorid wird zweckmäßigerweise in Wasser gefällt und isoliert. Die Umsetzung des Sulfochlorids mit der Aminocarbonsäure geschieht bei einer Temperatur von -15 bis 100°C , insbesondere bei -5 bis 80°C , und vorzugsweise in wässrigem Medium. Die molaren Mengen von Aminocarbonsäure zu Sulfochlorid betragen zweckmäßigerweise (0,5 bis 15) zu 1, bevorzugt (0,5 bis 10) zu 1, insbesondere (1 bis 5) zu 1. Bevorzugt wird die Aminocarbonsäure in Wasser vorgelegt und das Sulfochlorid zugegeben. Es ist vorteilhaft, die vorgelegte Aminocarbonsäure mit einer Base vor Zugabe des Sulfochlorids zu neutralisieren, so daß die Aminocarbonsäure als Aminocarboxylat vorliegt. Zweckmäßigerweise verwendet man dafür einen leichten molaren Überschuß an Base bezogen auf Aminocarbonsäure. Die Aminocarbonsäure und die Base dienen auch zum Neutralisieren der freiwerdenden Salzsäure, so daß auch eine größere Menge Base gewählt werden kann. Desweiteren kann durch die Variation der relativen Menge der Aminocarbonsäure zu Sulfochlorid, durch die Anwesenheit und Menge der Base und durch die Wahl der Temperatur gezielt ein Teil der Sulfochloridgruppen mit der Aminocarbonsäure umgesetzt und der andere Teil zur Sulfosäuregruppe hydrolysiert werden. Als Base kommen beispielsweise die Alkali- und Erdalkalihydroxide in Betracht, aber auch beispielsweise ihre Carbonate, Acetate, Phosphate oder tertiäre Amine oder Stickstoff enthaltende Heterocyclen wie Pyridin. Im Falle einer anschließenden Verlackung wird die nach dem vorstehenden Verfahren hergestellte Verbindung mit einem E^+ oder G^+ zugrundeliegenden Metallsalz, beispielsweise einem Chlorid, Sulfat, Carbonat, Nitrat, Hydroxid, Acetat oder Phosphat der vorstehend genannten Metallkationen, umgesetzt, vorzugsweise im molaren Verhältnis von (0,1 zu 10) bis (10 zu 0,1), bei Temperaturen von 0 bis 200°C , und zweckmäßigerweise in wässrigem oder wäßrig-organischem Medium.

[0018] Im Falle einer Umsetzung mit einem der vorstehend genannten Ammoniumionen wird die nach dem vorstehenden Verfahren hergestellte Verbindung mit einem E^+ oder G^+ zugrundeliegenden Amin oder Ammoniumsalz umgesetzt, vorzugsweise im molaren Verhältnis von (0,1 zu 10) bis (10 zu 0,1), bei Temperaturen von 0 bis 200°C , und zweckmäßigerweise in wässrigem oder wäßrig-organischem Medium.

[0019] Normalerweise bestehen die erfindungsgemäß hergestellten Pigmentdispergatoren aus einer Mischung mit verschiedenen Substitutionsgraden, so dass die Zahlen s, n und s + n auch gebrochene Zahlenwerte annehmen können. Auch können die besagten Zahlenwerte kleiner als 1 sein, so dass bereits bei der erfindungsgemäßen Herstellung des Pigmentdispergators eine Pigmentzubereitung entstehen kann.

[0020] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin eine Pigmentzubereitung, gekennzeichnet durch einen

- a) mindestens einem organischen Basispigment und
- b) mindestens einem Pigmentdispergator der Formel (II),



worin

Q^2 ein Rest eines organischen Pigments aus der Gruppe der Phthalocyanine ohne oder mit zentralem Metallkation, wie z. B. Cu, Al, Zn, Fe, Ni oder Co, gegebenenfalls mit 1 bis 8 Halogenatomen, wobei Halogen Cl oder Br ist; Azo-, Benzimidazol-, Disazokondensations-, Perinon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Anthanthron-, Indanthron-, Dioxazin-, wie beispielsweise Triphenyldioxazin, Diketopyrrolopyrrol-, Indigo-, Thioindigo-, Thiazinindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Pyranthron-, Isoviolanthron-, Flavanthron- oder Anthrapyrimidin-Pigmente ist; und s, n, R^1 , R^2 , E^+ und G^+ die oben genannten Bedeutungen haben.

[0021] Bevorzugte Reste Q^2 eines organischen Pigments im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise C.I.

Pigment Yellow 1, 3, 12, 13, 14, 16, 17, 62, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 93, 95, 97, 98, 106, 108, 109, 110, 111, 113, 114, 120, 126, 127, 128, 129, 138, 139, 147, 150, 151, 153, 154, 155, 168, 173, 174, 175, 176, 180, 181, 183, 185, 188, 191, 191: 1, 194, 198, 199, 213; Pigment Orange 5, 13, 16, 34, 36, 38, 42, 43, 46, 48, 49, 60, 61, 62, 64, 67, 71, 72, 73, 74; Pigment Red 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 17, 22, 23, 38, 48: 1-4, 49: 1-2, 52: 1-2, 53: 1-3, 57: 1, 60, 60: 1, 63: 1, 68, 81, 81: 1-2, 88, 112, 122, 137, 144, 146, 147, 166, 168, 170, 171, 175, 176, 177, 184, 185, 187, 188, 192, 194, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 214, 220, 221, 242, 247, 251, 253, 254, 255, 256, 257, 262, 264, 266, 270, 272; Pigment Violet 1, 19, 23, 32, 37; Pigment Brown 23, 25; Pigment Blue 15, 15: 1-4, 15: 6, 56, 60, 61; C.I. Pigment Green 7 oder 36.

[0022] Unter Basispigment gemäß a) werden organische Pigmente oder Mischungen organischer Pigmente verstanden, die auch als übliche Pigmentzubereitungen vorliegen können.

[0023] Geeignete Basispigmente gemäß a) für die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen sind beispielsweise Perylen-, Perinon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Anthrachinon-, Anthanthron-, Benzimidazol-, Disazokondensations-, Azo-, Indanthron-, Phthalocyanin-Pigmente ohne oder mit zentralem Metallkation, wie z. B. Cu, Al, Zn, Fe, Ni oder Co, gegebenenfalls mit 1 bis 16 Chlor- und/oder Bromatomen; Triarylcarbonium-, Dioxazin-, wie beispielsweise Triphenyldioxazin, Aminoanthrachinon-, Diketopyrrolopyrrol-, Indigo-, Thioindigo-, Thiazinindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Pyranthron-, Isoviolanthron-, Flavanthron-, Anthrapyrimidin-Pigmente oder Pigmentruße; oder Mischkristalle oder Mischungen davon.

[0024] Besonders bevorzugte Basispigmente gemäß a) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise C.I. Pigment Yellow 1, 3, 12, 13, 14, 16, 17, 62, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 93, 95, 97, 98, 106, 108, 109, 110, 111, 113, 114, 120, 126, 127, 128, 129, 138, 139, 147, 150, 151, 153, 154, 155, 168, 173, 174, 175, 176, 180, 181, 183, 185, 188, 191, 191: 1, 194, 198, 199, 213; Pigment Orange 5, 13, 16, 34, 36, 38, 42, 43, 46, 48, 49, 60, 61, 62, 64, 67, 71, 72, 73, 74; Pigment Red 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 17, 22, 23, 38, 48: 1-4, 49: 1-2, 52: 1-2, 53: 1-3, 57: 1, 60, 60: 1, 63: 1, 68, 81, 81: 1-2, 88, 112, 122, 123, 137, 144, 146, 147, 149, 166, 168, 170, 171, 175, 176, 177, 178, 179, 184, 185, 187, 188, 190, 192, 194, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 214, 220, 221, 224, 242, 247, 251, 253, 254, 255, 256, 257, 262, 264, 266, 270, 272; Pigment Violet 1, 19, 23, 29, 32, 37; Pigment Brown 23, 25; Pigment Blue 15, 15: 1-4, 15: 6, 56, 60, 61; C.I. Pigment Green 7, 36 und Pigment Black 1, 32.

[0025] Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können neben dem a) Basispigment und dem b) Pigmentdispersator noch c) Hilfsmittel enthalten, wie beispielsweise Tenside, nichtpigmentäre und pigmentäre Dispersiermittel, Füllstoffe, Stilmittel, Harze, Wachse, Entschäumer, Antistaubmittel, Extender, Farbmittel zum Nuancieren, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der Rheologie, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, oder eine Kombination davon.

[0026] Bevorzugte Pigmentzubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung bestehen im wesentlichen aus

- a) 50 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 99 Gew.-%, mindestens eines Basispigments gemäß a),
- b) 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, mindestens eines, vorzugsweise 1 oder 2, Pigmentdispersators der Formel (II),
- c) 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-% an Hilfsmitteln, wobei die Anteile der jeweiligen Komponenten auf das Gesamtgewicht der Zubereitung (100 Gew.-%) bezogen sind.

[0027] Als Tenside kommen anionische oder anionaktive, kationische oder kationaktive und nichtionische Substanzen oder Mischungen dieser Mittel in Betracht.

[0028] Als anionaktive Substanzen kommen beispielsweise Fettsäuretauride, Fettsäure-N-methyltauride, Fettsäureisethionate, Alkylphenylsulfonate, Alkylphenylsulfonate, Alkylphenolpolyglykolethersulfate, Fettsäurepolyglykolethersulfate, Fettsäureamidpolyglykolethersulfate, Alkylsulfosuccinamate, Alkenylbernsteinsäurehalbester, Fettsäurepolyglykolethersulfosuccinate, Alkylsulfonate, Fettsäureglutamate, Alkylsulfosuccinate, Fettsäuresarkoside; Fettsäuren, beispielsweise Palmitin-, Stearin- und Ölsäure; Seifen, beispielsweise Alkalisalze von Fettsäuren, Naphthensäuren und Harzsäuren, beispielsweise Abietinsäure, alkalilösliche Harze, beispielsweise kolophoniummodifizierte Maleinatharze, in Betracht. Besonders bevorzugt sind Harzseifen, d. h. Alkalisalze von Harzsäuren.

[0029] Als kationaktive Substanzen kommen beispielsweise quaternäre Ammoniumsalze, Fettsäurealkylate, oxalkylierte Polyamine, Fettsäurepolyglykolether, Fettsäureamine, von Fettsäuren oder Fettsäurealkoholen abgeleitete Di- und Polyamine und deren Oxalkylate, von Fettsäuren abgeleitete Imidazoline, und Salze dieser kationaktiven Substanzen, wie beispielsweise Acetate, in Betracht.

[0030] Als nichtionogene Substanzen werden in diesem Zusammenhang neben den ungeladenen, nicht kationen- oder anionenaktiven Substanzen auch innere Salze verstanden, beispielsweise Aminoxide, Fettsäurepolyglykolether, Fettsäurepolyglykolester, Betaine, wie Fettsäureamid-N-propylbetaine, Phosphorsäureester von aliphatischen und aromatischen Alkoholen, Fettsäurealkoholen oder Fettsäurepolyglykolethern, Fettsäureamidethoxylate, Fettsäurealkohol-alkylenoxid-Addukte und Alkylphenolpolyglykolether.

[0031] Mit nichtpigmentären Dispersiermitteln sind Substanzen gemeint, die strukturell nicht durch chemische Modifikation von organischen Pigmenten abgeleitet sind und denen wesentliche pigmentäre Eigenschaften fehlen. Sie werden als Dispersiermittel entweder bereits bei der Herstellung von Pigmenten, oft aber auch bei der Finarbeitung der Pigmente in die zu färbenden Anwendungsmedien, beispielsweise bei der Herstellung von Lacken oder Druckfarben durch Dispersierung der Pigmente in den entsprechenden Bindemitteln, zugegeben. Es können polymere Substanzen, beispielsweise Polyolefine, Polyester, Polyether, Polyamide, Polyimine, Polyacrylate, Polyisocyanate, Block-Copolymere daraus, Copolymere aus den entsprechenden Monomeren oder Polymere einer Klasse, die mit wenigen Monomeren einer anderen Klasse modifiziert sind. Diese polymeren Substanzen tragen polare Ankergruppen wie beispielsweise Hydroxy-, Amino-, Imino- und Ammoniumgruppen, Carbonsäure- und Carboxylatgruppen, Sulfonsäure- und Sulfonatgruppen oder Phosphonsäure- und Phosphonatgruppen, und können auch mit aromatischen, nicht pigmentären Substanzen modifiziert sein.

[0032] Nichtpigmentäre Dispersiermittel können des weiteren auch chemisch mit funktionellen Gruppen modifizierte

aromatische, nicht von organischen Pigmenten abgeleitete Substanzen sein. Nichtpigmentäre Dispergiemittel sind dem Fachmann bekannt, im Handel zum Teil erhältlich (z. B. Solsperse®, Avecia; Disperbyk®, Byk, Efka®, Efka) und/oder in der Literatur beschrieben. Es sollen im Folgenden stellvertretend einige Typen genannt werden, zum Einsatz können jedoch prinzipiell beliebige andere, beschriebene Substanzen kommen, beispielsweise Kondensationsprodukte aus Isocyanaten und Alkoholen, Di- oder Polyolen, Aminoalkoholen oder Di- oder Polyaminen, Polymere aus Hydroxycarbonsäuren, Copolymere aus Olefinmonomeren oder Vinylmonomeren und ethylenisch ungesättigten Carbonsäureestern, urethanhaltige Polymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren, urethanmodifizierte Polyester, Kondensationsprodukte auf Basis von Cyanurhalogeniden, Nitroxylverbindungen enthaltende Polymere, Polyesteramide, modifizierte Polyamide, modifizierte Acrylpolymere, Kamdispergiemittel aus Polyestern und Acrylpolymeren, Phosphorsäureester, von Triazin abgeleitete Polymere, modifizierte Polyether, oder von aromatischen, nichtpigmentären Substanzen abgeleitete Dispergiemittel. Dabei werden diese Grundstrukturen vielfach weiter modifiziert, beispielsweise durch chemische Umsetzung mit weiteren, funktionelle Gruppen tragenden Substanzen oder durch Salzbildung.

[0033] Mit pigmentären Dispergiemitteln sind Pigmentdispergatoren gemeint, die sich von einem organischen Pigment als Grundkörper ableiten und durch chemische Modifizierung dieses Grundkörpers hergestellt werden. Auch die pigmentären Dispergiemittel sind dem Fachmann bekannt, im Handel zum Teil erhältlich und/oder in der Literatur beschrieben. Beispielsweise sind es saccharinhaltige Pigmentdispergatoren, piperidylhaltige Pigmentdispergatoren, von Naphthalen oder Perylen abgeleitete Pigmentdispergatoren, Pigmentdispergatoren mit funktionellen Gruppen, die über eine Methylengruppe mit dem Pigmentgrundkörper verknüpft sind, mit Polymeren chemisch modifizierte Pigmentgrundkörper, Sulfosäuregruppen haltige Pigmentdispergatoren, bekannte Sulfonamidgruppen haltige Pigmentdispergatoren, Ethergruppen haltige Pigmentdispergatoren, oder Carbonsäure-, Carbonsäureester- oder Carbonamidgruppen haltige Pigmentdispergatoren.

[0034] Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können als vorzugsweise wässrige Presskuchen zum Einsatz kommen, in der Regel handelt es sich jedoch um feste Systeme von rieselfähiger, pulverförmiger Beschaffenheit oder um Granulate.

[0035] Der erfindungsgemäß erzielbare Dispergiereffekt beruht vermutlich auf einer Modifizierung der Oberflächenstruktur der Basispigmente mit dem Pigmentdispergator gemäß b). So sind in einer Reihe von Fällen die Wirksamkeit des Pigmentdispergators gemäß b) und die Qualität der damit erzeugten Pigmentzubereitungen abhängig vom Zeitpunkt der Zugabe des Pigmentdispergators gemäß b) im Herstellungsprozess des Basispigments. Werden mehr als ein Pigmentdispergator gemäß b) eingesetzt, so können sie gleichzeitig oder zu verschiedenen Zeitpunkten zugegeben werden oder können vor der Zugabe gemischt werden.

[0036] Die Wirksamkeit des Pigmentdispergators gemäß b) kann auch von seiner Teilchengröße und Teilchenform sowie vom Umfang der belegbaren Pigmentoberfläche abhängen. Es kann vorteilhaft sein, den Pigmentdispergator gemäß b) erst im in Aussicht genommenen Anwendungsmedium dem Basispigment zuzufügen. Die jeweilige optimale Konzentration des Pigmentdispergators gemäß b) muß durch orientierende Vorversuche ermittelt werden, da die Verbesserung der Eigenschaften der Basispigmente gemäß a) nicht immer linear mit der Pigmentdispergatormenge einhergeht.

[0037] Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können Mischungen von einem oder mehreren, vorzugsweise 1, 2 oder 3, Basispigmenten gemäß a) mit einem oder mehreren, vorzugsweise 1 oder 2, der Pigmentdispergatoren gemäß b) sein.

[0038] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung, dadurch gekennzeichnet, daß man den oder die Pigmentdispergator(en) gemäß b) und das oder die Basispigment(e) gemäß a) miteinander mischt oder während ihres Herstellungsprozesses aufeinander einwirken läßt. Der Herstellungsprozeß eines organischen Pigments umfaßt dessen Synthese, Feinverteilung und/oder Dispergierung, beispielsweise durch Mahlung, Knetung oder Umrühren, gegebenenfalls Finish, sowie die Isolierung als Preßkuchen oder als trockenes Granulat oder Pulver. Beispielsweise kann der Pigmentdispergator gemäß b) vor, während oder nach einem der üblichen Verfahrensschritte wie beispielsweise der Synthese, Feinverteilungsprozess, Finish, Isolation, Trocknung oder Pulverisierung zugegeben werden. So kann beispielsweise eine Zugabe bereits bei der Synthese zu feinen Teilchen führen. Selbstverständlich kann der Pigmentdispergator gemäß b) auch in Teilportionen zu unterschiedlichen Zeiten zugegeben werden.

[0039] Die Zugabe des Pigmentdispergators gemäß b) im Rahmen eines Feinverteilungsprozesses erfolgt beispielsweise vor oder während einer Salzknetung, vor oder während einer Trockenmahlung eines Rohpigments oder vor oder während einer Naßmahlung eines Rohpigments.

[0040] Gleichfalls bewährt hat sich die Zugabe des Pigmentdispergators gemäß b) vor oder nach einem Finish des Basispigments in wäßrigem oder wäßrig-organischem Medium bei beliebigen pH-Werten oder in organischem Medium.

[0041] Es ist auch möglich, die Verlackung des Pigmentdispergators gemäß b) durch Umsetzung seiner freien Säure mit einem Metallsalz oder seine Umsetzung mit einer Ammoniumverbindung mit der Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung zu kombinieren. Beispielsweise kann der Pigmentdispergator gemäß b) erst in Form seiner freien Säure zu einer Suspension des Basispigments gemäß a) zugegeben werden und dann die Zugabe eines Metallsalzes oder einer Ammoniumverbindung in Gegenwart des Basispigments gemäß a) erfolgen. Eine andere mögliche Variante ist die separate Verlackung oder Umsetzung des Pigmentdispergators gemäß b) mit einem Metallsalz oder einer Ammoniumverbindung zu einer Suspension und Zugabe dieser Suspension zur Suspension eines Basispigments gemäß b).

[0042] Der Pigmentdispergator gemäß b) kann auch dem vorzugsweise wasserfeuchten Pigmentpreßkuchen vor der Trocknung zugesetzt und eingearbeitet werden, wobei der Pigmentdispergator gemäß b) selbst ebenfalls als Preßkuchen vorliegen kann. Es ist weiterhin möglich, Trockennmischungen vom Pulver oder Granulat des Pigmentdispergators gemäß b) mit dem Pulver oder Granulat des Basispigments gemäß a) vorzunehmen, oder die Mischung bei einer Mahlung oder Pulverisierung der Komponente a) und b) zu erzielen.

[0043] Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen zeichnen sich besonders in Lacken durch hervorragende coloristische und rheologische Eigenschaften aus, insbesondere durch eine hervorragende Rheologie, hohe Flockungsstabilität, hohe Transparenz, leichte Dispergierbarkeit, gutes Glanzverhalten, hohe Farbstärke, einwandfreie Überlackier- und

Lösemittlechtheiten sowie sehr gute Wetterechtheit. Sie können in lösemittelhaltigen oder wässrigen Systemen eingesetzt werden.

[0044] Die erfindungsgemäß hergestellten Pigmentzubereitungen lassen sich zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft einsetzen, beispielsweise von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben oder elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, sowie von Tinten und Druckfarben.

[0045] Hochmolekulare organische Materialien, die mit den genannten Pigmentzubereitungen pigmentiert werden können, sind beispielsweise Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat oder Cellulosebutyrat, natürliche Harze oder Kunstharze, wie Polymerisationsharze oder Kondensationsharze, beispielsweise Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melaminformaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Phenoplaste, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester, Polyamide, Polyurethane oder Polyester, Gummi, Casein, Silikon und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen. Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäß erhaltenen Pigmentzubereitungen als Blend oder in Form von Präparationen oder Dispersionen zu benutzen. Bezogen auf das zu pigmentierende, hochmolekulare organische Material setzt man die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in einer Menge von 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% ein.

[0046] Die erfindungsgemäßen Pigmentdispergatoren und Pigmentzubereitungen sind auch geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie beispielsweise Ein- oder Zweikomponentenpulvertönen (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner (Lit.: L. B. Schein, "Electrophotography and Development Physics": Springer Series in Electrophysics 14, Springer Verlag, 2nd edition, 1992).

[0047] Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

[0048] Desweiteren sind die erfindungsgemäßen Pigmentdispergatoren und Pigmentzubereitungen geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen (J. F. Hughes, "Electrostatics Powder Coating" Research Studies, John Wiley & Sons, 1984).

[0049] Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole, Isocyanat und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacetylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

[0050] Außerdem sind die erfindungsgemäßen Pigmentdispergatoren und Pigmentzubereitungen als Farbmittel in Ink-Jet Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis sowie in solchen Tinten, die nach dem hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.

[0051] Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Pigmentdispergatoren und Pigmentzubereitungen auch als Farbmittel für Farbfilter sowohl für die additive wie subtraktive Farberzeugung geeignet.

[0052] Es ist auch möglich, daß erst im Anwendungsmedium der Pigmentdispergator b) dem Basispigment a), oder umgekehrt, zugegeben wird.

[0053] Gegenstand der Erfindung ist daher auch eine Pigmentpräparation, bestehend im wesentlichen aus einem oder mehreren organischen Basispigmenten a), einem oder mehreren Pigmentdispergatoren gemäß b), dem besagten hochmolekularen organischen Material, insbesondere Lack, gegebenenfalls oberflächenaktiven Mittel und/oder weiteren üblichen Zusatzstoffen. Die Gesamtmenge an Basispigment plus Pigmentdispergator gemäß b) ist beispielsweise 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmentpräparation.

[0054] Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmentzubereitungen auf dem Lacksektor wurden aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein Polyesterlack (PE) auf Basis von Celluloseacetobutyrat und eines Melaminharzes, ein High-Solid-Acrylharzeinbrennlack auf Basis einer nichtwässrigen Dispersion (HS) sowie ein wässriger Lack auf Polyurethanbasis (PUR) ausgewählt.

[0055] Die Bestimmung der Farbstärke und des Farbtons erfolgte nach DIN 55 986. Die Rheologie des Mahlguts nach der Dispergierung (Millbase-Rheologie) wurde visuell anhand der folgenden fünfstufigen Skala bewertet

- 5 dünnflüssig
- 4 flüssig
- 3 dickflüssig
- 2 leicht gestockt
- 1 gestockt

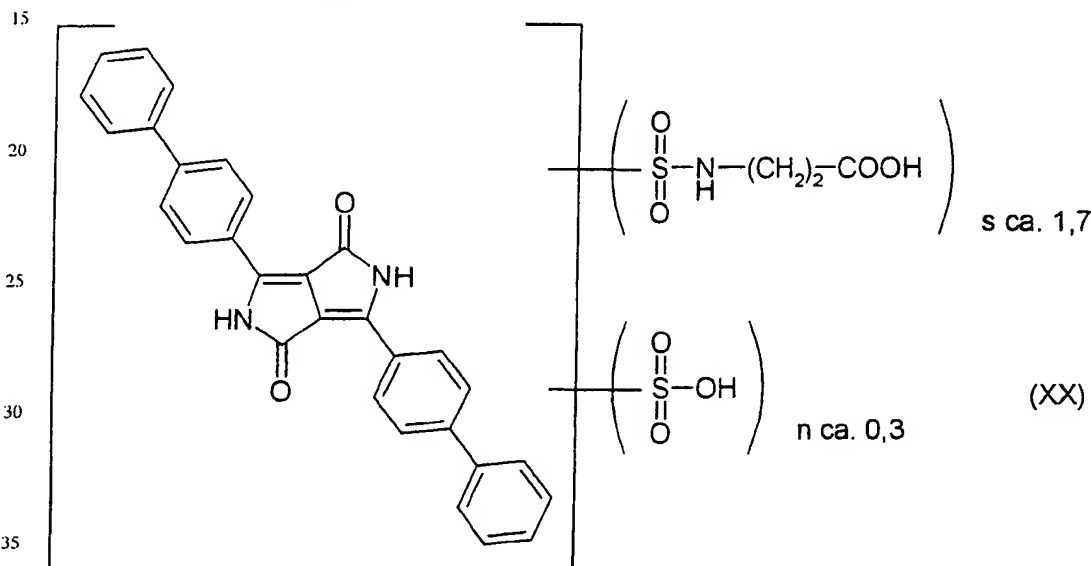
[0056] Nach dem Verdünnen des Mahlguts auf die Pigmentendkonzentration wurde die Viskosität mit dem Viskospatel nach Rossmann, Typ 301 der Firma Erichsen beurteilt. Die Bestimmung der Überlackierbarkeit erfolgte nach DIN 53 221. In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Teile jeweils Gewichtsteile und Prozente jeweils Gewichtsprozente. "min" sind Minuten.

Beispiel 1a

[0057] In einem Vierhalskolben werden 250 Teile Chlorsulfonsäure vorgelegt und 25 Teile 1,4-Diketo-3,6-di-(4-biphe-

nyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol so eingetragen und gelöst, daß die Temperatur 25°C nicht überschreitet. Dann werden innerhalb 15 min 19,6 Teile Thionylchlorid zutropft und 15 min gerührt. Die Lösung wird innerhalb 15 min auf 1600 Teile Eiswasser, hergestellt aus 1400 Teilen Eis und 200 Teilen Wasser, getropft. Das ausgefallene Sulfochlorid wird filtriert und mit 750 Teilen kaltem Wasser gewaschen. In einem Vierhalskolben werden 70 Teile Eis, 70 Teile Wasser, 26,3 Teile β -Alanin und 38,6 Teile 33%ige wässrige Natronlauge vorgelegt und bei 0 bis 5°C der Sulfochloridpresskuchen eingetragen. Dann wird 1 h bei 0 bis 5°C gerührt, in 30 min auf 25°C erwärmt, 30 min bei 25°C gerührt, in 30 min auf 50°C erwärmt und 30 min bei 50°C gerührt. Dann werden 300 Teile Wasser zugegeben und in 30 min auf 70°C erwärmt und 30 min bei 70°C gerührt. Mit 150,9 Teilen 10%iger wässriger Salzsäure wird pH 2,0 eingestellt. Das Produkt wird filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 40,5 Teile Pigmentdispersator.

[0058] Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in D_2SO_4 zeigt die erwarteten Signale zwischen 7,5 und 8,2 ppm vom aromatischen Ringsystem und zwei starke Signale bei 2,8 und 3,4 ppm der beiden Methylengruppen. Aus den Intensitäten errechnet sich ein Amidierungsgrad von $s = 1,7$. Beim Verkochen des Sulfochlorids in Wasser entsteht durch Hydrolyse die freie Sulfosäure (siehe Beispiel 1b), bei der man durch massenspektrometrische Untersuchung 2 Sulfonsäuregruppen findet, d. h. $s + n = 2$ und damit errechnet sich $n = 0,3$.



Beispiel 1b

Bestimmung des Substitutionsgrades n

[0059] Man verfährt wie in Beispiel 1a) angegeben, mit dem Unterschied, daß der gewaschene Sulfochloridpresskuchen in 800 Teile Wasser eingetragen wird und 7 Stunden bei Siedehitze gerührt wird. Die Suspension wird bei 60°C im Vakuum eingedampft.

[0060] Die massenspektrometrische Untersuchung zeigt, daß die Verbindung eine Disulfosäure (Substitutionsgrad von $n = 2$ und $s = 0$) ist.

Beispiel 1c (Vergleichsbeispiel)

[0061] Man verfährt wie in Beispiel 1a) angegeben, mit dem Unterschied, daß an Stelle der 26,3 Teile β -Alanin (0,29 mol) 36,5 Teile Taurin (0,29 mol) eingesetzt werden. Man erhält 44,5 Teile Pigmentdispersator.

[0062] Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in D_2SO_4 zeigt die erwarteten Signale zwischen 7,5 und 8,2 ppm vom aromatischen Ringsystem und zwei starke Signale bei 3,4 und 3,6 ppm der beiden Methylengruppen. Aus den Intensitäten errechnet sich ein Amidierungsgrad von $s = 1,7$, so daß der Pigmentdispersator dem des Beispiels 1a entspricht mit dem einzigen Unterschied, daß an Stelle der Carbonsäure-Gruppe eine Sulfonsäure-Gruppe an die Methylengruppe gebunden ist.

Beispiel 1d

[0063] 260,8 Teile tert.-Amylalkohol werden vorgelegt und 17,1 Teile Natrium zugegeben. Dann wird zum Sieden erhitzt und so lange gerührt, bis alles Natrium umgesetzt ist. Nach Abkühlen auf 98°C werden 53,7 Teile 4-Cyanobiphenyl eingetragen und innerhalb von 2 Stunden 39,3 Teile Bernsteinsäurediisopropylester zutropft. Anschließend wird 4 Stunden bei Siedehitze gerührt und die Reaktionssuspension auf 80°C abgekühlt. In einer Vorlage werden 5,7 Teile Pigmentdispersator der Formel (XX), hergestellt gemäß Beispiel 1a, in 400 Teilen Wasser suspendiert, mit wässriger Natronlauge wird pH 10,3 eingestellt und der Pigmentdispersator gelöst. Dann werden 18,5 Teile Aluminiumsulfat-18Hydrat zugegeben und mit Wasser von 0°C auf 800 Teile aufgefüllt. Auf diese Vorlage wird die 80°C warme Reaktionssuspension gefällt, es wird mit 60 Teilen tert.-Amylalkohol nachgespült. Die Suspension wird zum Sieden erhitzt und 0,5 Stunden bei Siedetemperatur gerührt. Dann wird der Amylalkohol mittels Wasserdampfdestillation entfernt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 400 Teile Methanol zugegeben. Die Suspension wird abgesaugt, mit Methanol und

dann mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 50 Teile Pigmentzubereitung.

[0064] Die Pigmentzubereitung liefert im PUR-Lack transparente und farbstarke Lackierungen, die Metalllackierung ist farbstark und farbtief.

Vergleichsbeispiel 1e (zu EP 224 445)

[0065] Man verfährt wie im Beispiel 1d) mit dem Unterschied, daß an Stelle des Pigmentdispersators der Formel (XX) gemäß Beispiel 1a) die Disulfosäure gemäß Beispiel 1b) eingesetzt wird.

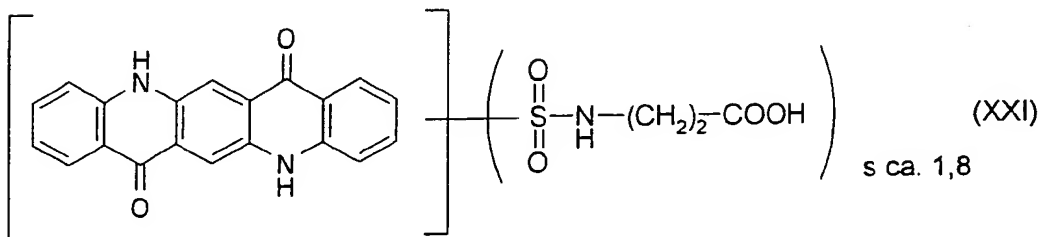
[0066] Die Pigmentzubereitung auf Basis der Disulfosäure liefert im Vergleich zu der Pigmentzubereitung, hergestellt gemäß Beispiel 1d), im PUR-Lack deutlich deckendere und hellere Lackierungen und ist somit unterlegen.

Vergleichsbeispiel 1f (zu US 5 698 618)

[0067] Man verfährt wie im Beispiel 1d) mit dem Unterschied, daß an Stelle des Pigmentdispersators der Formel (XX) gemäß Beispiel 1a) der Pigmentdispersator gemäß Beispiel 1c) eingesetzt wird.

[0068] Die Pigmentzubereitung auf Basis des Sulfonamids vom Taurin bewirkt im Vergleich zu der Pigmentzubereitung gemäß Beispiel 1d) (Sulfonamid vom β -Alanin) im HS-Lack eine doppelt so hohe Viskosität (13,1 s gegenüber 6,9 s), im PUR-Lack und im PE-Lack ist die Lackierung farbschwächer. Somit ist diese Pigmentzubereitung unterlegen und nicht so universell einsetzbar wie die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung.

Beispiel 2a



[0069] In einem Vierhalskolben werden 360 Teile Chlorsulfonsäure vorgelegt und 30 Teile handelsübliches Chinacridonpigment P.V.19 in 10 Minuten eingetragen und gelöst. Dann wird auf 100°C erwärmt und 4 Stunden bei 100°C gerührt. Nach Abkühlen auf 75°C werden innerhalb 25 min 29,8 Teile Thionylchlorid zugegeben und anschließend wird für 2 Stunden bei 85°C gerührt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und auf 1840 Teile Eiswasser, hergestellt aus 1640 Teilen Eis und 200 Teilen Wasser, getropft. Das ausgefallene Sulfochlorid wird filtriert. In einem Vierhalskolben werden 500 Teile Eis, 500 Teile Wasser, 90,9 Teile β -Alanin 98%ig und 133,3 Teile 33%ige wässrige Natronlauge vorgelegt und bei 0 bis 5°C der Sulfochloridpresskuchen eingetragen. Dann wird 1 h bei 0 bis 5°C gerührt, in 30 min auf 25°C erwärmt, über Nacht bei 25°C gerührt, in 30 min auf 50°C erwärmt und 30 min bei 50°C gerührt, in 30 min auf 70°C erwärmt und 30 min bei 70°C gerührt. Mit 563,6 Teilen 10%iger wässriger Salzsäure wird pH 1,8 eingestellt. Das Produkt wird filtriert, in 1500 Teilen Wasser angeschlemmt und filtriert, in 305 Teilen 10%iger wässriger Salzsäure angeschlemmt und wiederum filtriert und bei 80°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 49,8 Teile Pigmentdispersator.

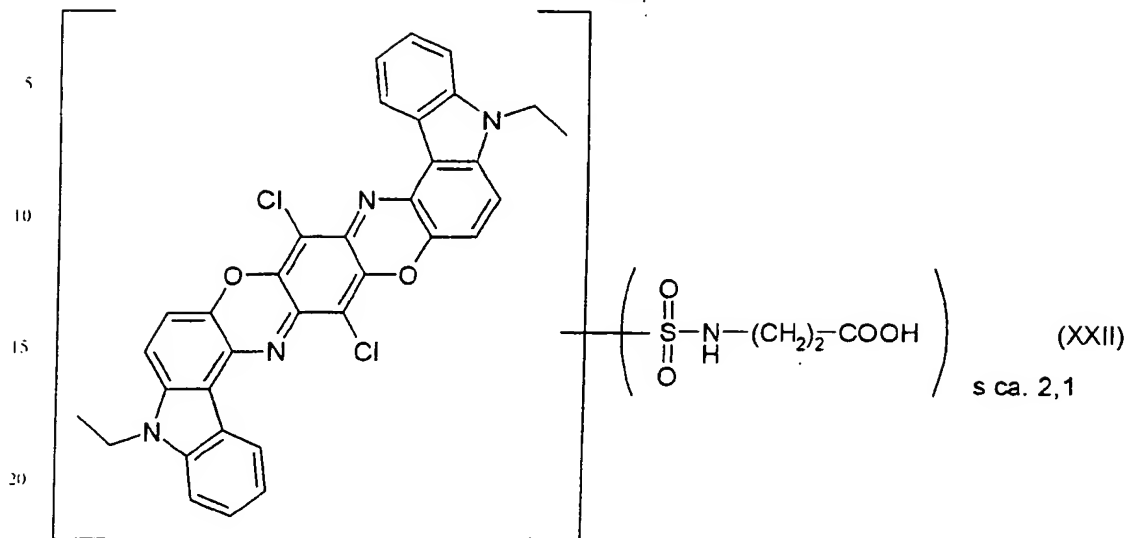
[0070] Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in D_2SO_4 zeigt die erwarteten Signale bei 9,2; 9,1; 8,2 und 8,0 ppm vom aromatischen Ringsystem und zwei starke Signale bei 3,3 und 2,8 ppm der beiden Methylengruppen. Aus den Intensitäten errechnet sich ein Substitutionsgrad von $s = 1,8$.

Beispiel 2b

[0071] 1,3 Teile Pigmentdispersator der Formel (XXI) gemäß Beispiel 2a) werden in 100 Teilen Wasser suspendiert, mit wässriger Natronlauge 33%ig wird pH 10,8 eingestellt. Dann werden 10 Teile Aluminiumsulfat-18Hydrat zugegeben. Diese Suspension wird zu einer Suspension aus 116,7 Teilen wässrig feuchter Presskuchen 21,4%ig eines handelsüblichen Chinacridonpigments P.R.122, suspendiert in 383,3 Teilen Wasser, zugegeben. Es wird zum Sieden erhitzt und eine Stunde bei Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 25,7 Teile Pigmentzubereitung.

[0072] Die Pigmentzubereitung liefert im PUR-Lack transparente, farbstarke und reine Lackierungen, die Metalllackierung ist farbstark und brillant, die Überlackierbarkeit ist einwandfrei, die Rheologie wird mit 5 bewertet.

Beispiel 3a

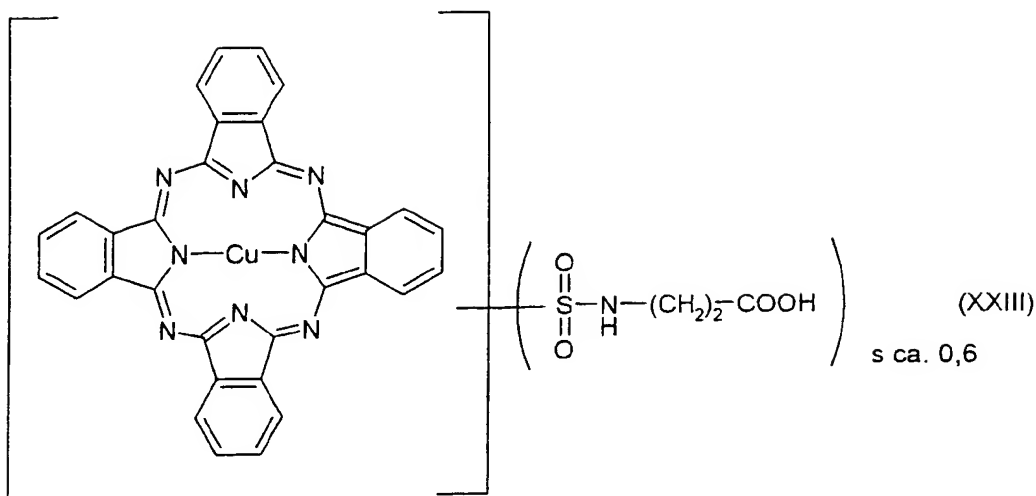


- [0073] In einem Vierhalskolben werden 350 Teile Chlorsulfonsäure vorgelegt und 85 Teile Thionylchlorid zugegeben. Dann werden 50 Teile handelsübliches Dioxazinpigment P.V.23 in 10 Minuten eingetragen und gelöst. Es wird 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird auf auf 2120 Teile Eiswasser, hergestellt aus 1920 Teilen Eis und 200 Teilen Wasser, getropft. Das ausgefallene Sulfochlorid wird filtriert und mit 750 Teilen kaltem Wasser gewaschen. In einem Vierhalskolben werden 250 Teile Eis, 250 Teile Wasser, 40,9 Teile β -Alanin 98%ig und 60,0 Teile 33%ige wässrige Natronlauge vorgelegt und bei 0 bis 5°C der Sulfochloridpresskuchen eingetragen. Dann wird 1 h bei 0 bis 5°C gerührt, in 30 min auf 25°C erwärmt, über Nacht bei 25°C gerührt, in 30 min auf 50°C erwärmt und 30 min bei 50°C gerührt, in 30 min auf 70°C erwärmt und 30 min bei 70°C gerührt. Mit 232,6 Teilen 10%iger wässriger Salzsäure wird pH 1,9 eingestellt. Das Produkt wird filtriert, zweimal in 1500 Teilen Wasser angeschlemmt und filtriert, in 462 Teilen 10%iger wässriger Salzsäure angeschlemmt und wiederum filtriert und bei 80°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 69,3 Teile Pigmentdispersator.
- [0074] Die Elementaranalyse ergibt 7,4% Schwefel, das entspricht einem Substitutionsgrad von $s = 2,1$.

Beispiel 3b

- [0075] 2,5 Teile Pigmentdispersator der Formel (XXII) gemäß Beispiel 3a) werden in 100 Teilen Wasser suspendiert, mit wässriger Natronlauge 33%ig wird pH 11,1 eingestellt, dann wird eine Lösung von 5,1 Teilen Calciumchlorid 98%ig in 100 Teilen Wasser zugegeben. Diese Suspension des Pigmentdispersators wird zu einer Pigmentsuspension gegeben, die aus 441,9 Teilen Wasser und 58,2 Teilen wässrig feuchtem Presskuchen 43%ig eines handelsüblichen Dioxazinpigments P.V.23 hergestellt wurde. Es wird zum Sieden erhitzt und eine Stunde bei Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 26,7 Teile Pigmentzubereitung.
- [0076] Die Pigmentzubereitung liefert im PUR-Lack transparente und farbstarke Lackierungen, die Metalllackierung ist farbstarke und farbtaf. Die Überlackierbarkeit ist einwandfrei.

Beispiel 4a



[0077] In einem Vierhalskolben werden 372,8 Teile Chlorsulfonsäure vorgelegt und 57,6 Teile eines Rohpigments des Kupferphthalocyanins P. Blue 15 eingetragen und gelöst. Dann wird auf 80°C geheizt und 4 h bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf 75°C werden 53,6 Teile Thionylchlorid bei 75°C in 30 min zugetropft. Dann wird auf 85°C geheizt und 2 h bei 85°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf 2042 Teile Eiswasser, hergestellt aus 1842 25
Teilen Eis und 200 Teilen Wasser, getropft. Das ausgefallene Sulfochlorid wird filtriert und mit 750 Teilen kaltem Wasser gewaschen. In einem Vierhalskolben werden 375 Teile Eis, 375 Teile Wasser, 45,5 Teile β-Alanin 98%ig und 66,7 Teile 33%ige wässrige Natronlauge vorgelegt und bei 0 bis 5°C der Sulfochloridpresskuchen eingetragen. Dann wird 1 h bei 0 bis 5°C gerührt, in 30 min auf 25°C erwärmt, 30 min bei 25°C gerührt, in 30 min auf 50°C erwärmt und 30 min bei 50°C gerührt, in 30 min auf 70°C erwärmt und 30 min bei 70°C gerührt. Mit 371,7 Teilen 10%iger wässriger Salzsäure wird pH 1,9 eingestellt. Das Produkt wird filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 61 Teile einer Pigmentzubereitung.

[0078] Die Elementaranalyse ergibt 2,8% Schwefel und 60,9% Kohlenstoff. Das entspricht einem Substitutionsgrad von $s = 0,6$.

Beispiel 4b (Feinteiliges CuPc)

[0079] 200 Teile eines handelsüblichen Tetrachlor-Kupferphthalocyaninpigments P. Blue 15: 1 werden in 2000 Teilen 96%iger Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird in 25 min auf eine Mischung aus 5200 Teilen Eis und 24000 Teilen Wasser gegossen. Die Suspension des Pigments wird filtriert und mit Wasser gewaschen. Man erhält 989,6 Teile wässrigen Pigmentpresskuchen 20,5%ig, der in drei Portionen zu je 329,8 Teilen Pigmentpresskuchen geteilt wird. Eine Portion dieses Pigmentpresskuchens wird in 1087,7 Teilen Wasser suspendiert, mit 33%iger wässriger Natronlauge wird pH 9,5 eingestellt und es werden 2 Teile eines C₁₂-Alkohols zugegeben. Die Suspension wird eine Stunde bei 130°C unter Druck gerührt. Mit den beiden anderen Portionen wird ebenso verfahren. Die drei Suspensionen werden vereinigt, filtriert und gewaschen. Man erhält 858 Teile wässrigen Pigmentpresskuchen 22,8%ig.

[0080] 100 Teile dieses Pigmentpresskuchens werden bei 80°C getrocknet, man erhält 22,8 Teile trockenes Pigment.

Beispiel 4c

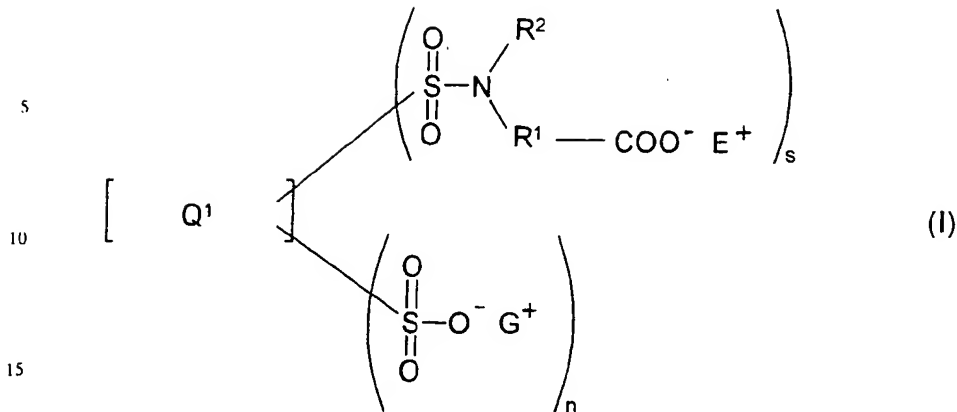
[0081] 103,3 Teile des gemäß Beispiel 4b) hergestellten Pigmentpresskuchens 22,8%ig werden in 366,8 Teilen Wasser suspendiert. Mit 33%iger wässriger Natronlauge wird pH 8,3 gestellt, dann wird auf 60°C geheizt.

[0082] Es werden 2,4 Teile Pigmentdispergator der Formel (XXIII) gemäß Beispiel 4a) in 200 Teilen Wasser suspendiert, mit 33%iger wässriger Natronlauge wird pH 10,8 gestellt, und dann werden 20 Teile Aluminiumsulfat-18Hydrat zugegeben. Diese Mischung wird zu der 60°C warmen Pigmentsuspension gegeben. Es wird 30 min bei 60°C gerührt, dann wird filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 25,5 Teile Pigmentzubereitung.

[0083] Die Pigmentzubereitung liefert im PUR-Lack transparente und farbstarke Lackierungen, die Metalllackierung ist farbstark und farbtief. Im Vergleich zu einer Lackierung vom gemäß Beispiel 4b hergestellten trockenen Pigment ohne Pigmentdispergator ist sie deutlich farbstärker, der Metalllack ist merklich brillanter.

Patentansprüche

1. Pigmentdispergator der allgemeinen Formel (I),



worin

Q^1 ein Rest eines organischen Pigments aus der Gruppe der Perinon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Anthanthron-, Indanthron-, Dioxazin-, Diketopyrrolopyrrol-, Indigo-, Thioindigo-, Thiazinindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Pyranthron-, Isoviolanthron-, Flavanthron- oder Anthrapyrimidin-Pigmente ist;

s eine Zahl von 1 bis 5 darstellt;

n eine Zahl von 0 bis 4 darstellt;

wobei die Summe von s und n 1 bis 5 beträgt;

R^1 einen bivalenten verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, oder einen C_5 - C_7 -Cycloalkylenrest, oder einen bivalenten aromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 aromatischen Ringen, wobei die Ringe kondensiert vorliegen oder durch eine Bindung verknüpft sein können, oder einen heterocyclischen Rest mit 1, 2 oder 3 Ringen, enthaltend 1, 2, 3 oder 4 Heteroatome aus der Gruppe O, N und S, oder eine Kombination davon bedeutet; wobei die genannten Kohlenwasserstoff-, Cycloalkylen-, Aromaten- und Heteroaromaten-Reste durch 1, 2, 3 oder 4 Substituenten aus der Gruppe OH, CN, F, Cl, Br, NO_2 , CF_3 , C_1 - C_6 -Alkoxy, S-C_1 - C_6 -Alkyl, NHCONH_2 , NHC(NH)NH_2 , NHCO-C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyl, COOR^{20} , $\text{CONR}^{20}\text{R}^{21}$, $\text{NR}^{20}\text{R}^{21}$, SO_3R^{20} oder $\text{SO}_2\text{-NR}^{20}\text{R}^{21}$ substituiert sein können, wobei R^{20} und R^{21} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Phenyl oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten;

R^2 Wasserstoff, HR^1 oder $\text{R}^1\text{-COO}^-\text{E}^+$ bedeutet;

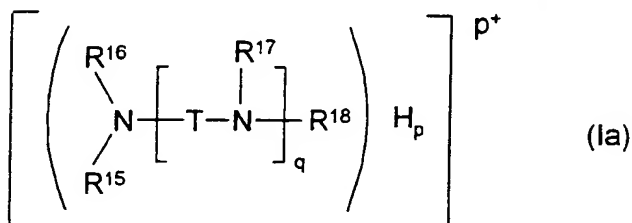
E^+ und G^+ unabhängig voneinander H^+ oder das Äquivalent M^{m+}/m eines Metallkations M^{m+} aus der 1. bis 5. Hauptgruppe oder aus der 1. oder 2. oder der 4. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems der chemischen Elemente bezeichnet, wobei m eine der Zahlen 1, 2 oder 3 ist; ein Ammoniumion $\text{N}^+\text{R}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$

wobei die Substituenten R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, C_1 - C_{30} -Alkyl, C_2 - C_{30} -Alkenyl, C_5 - C_{30} -Cycloalkyl, Phenyl, $(\text{C}_1\text{-C}_8)$ -Alkyl-phenyl, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkylen-phenyl, oder eine (Poly)alkylenoxy-gruppe der Formel $-\text{[CH(R}^{80})\text{-CH(R}^{80})\text{-O]}_k\text{-H}$ sind, in der k eine Zahl von 1 bis 30 ist und die beiden Reste R^{80} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder, sofern $k > 1$ ist, eine Kombination davon bedeuten; und worin als R^9 , R^{10} , R^{11} und/oder R^{12} ausgewiesenes Alkyl, Alkenyl, Cyclophenyl, Phenyl oder Alkylphenyl durch Amino, Hydroxy, und/oder Carboxy substituiert sein können;

oder wobei die Substituenten R^9 und R^{10} zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges gesättigtes Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome aus der Gruppe O, S und N enthält, bilden können;

oder wobei die Substituenten R^9 , R^{10} und R^{11} zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges aromatisches Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome aus der Gruppe O, S und N enthält und an dem ggf. zusätzliche Ringe ankondensiert sind, bilden können;

oder worin E^+ und/oder G^+ ein Ammoniumion der Formel (1a) bedeutet,



worin

R^{15} , R^{16} , R^{17} und R^{18} unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine (Poly)alkylenoxygruppe der Formel $-\text{[CH(R}^{80})\text{-CH(R}^{80})\text{-O]}_k\text{-H}$ bedeuten, in der k eine Zahl von 1 bis 30 ist und die beiden Reste R^{80} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder, sofern $k > 1$ ist, eine Kombination davon bedeuten;

q eine Zahl von 1 bis 10;

p eine Zahl von 1 bis 5, wobei $p \leq q + 1$ ist;

T einen verzweigten oder unverzweigten C_2 - C_6 -Alkylenrest bedeutet; oder worin T, wenn $r > 1$ ist, auch eine Kombination von verzweigten oder unverzweigten C_2 - C_6 -Alkylenresten sein kann.

2. Pigmentdispergator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

s eine Zahl von 1 bis 3, n eine Zahl von 0 bis 2,

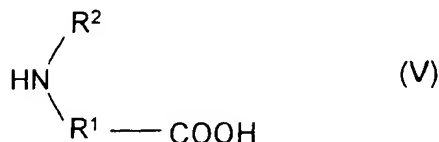
und die Summe aus n und s eine Zahl von 1 bis 3 ist.

3. Pigmentdispergator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ eine verzweigte oder unverzweigte C₁-C₁₀-Alkyl-Gruppe oder ein Phenylrest bedeutet.

4. Pigmentdispergator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R² Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeutet.

5. Pigmentdispergator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass E⁺ und G⁺ die Bedeutung H⁺ oder Na⁺ haben, oder wobei im Falle des Äquivalents M^{m+}/m das Metallkation M^{m+} die Bedeutung Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ oder Al³⁺ hat.

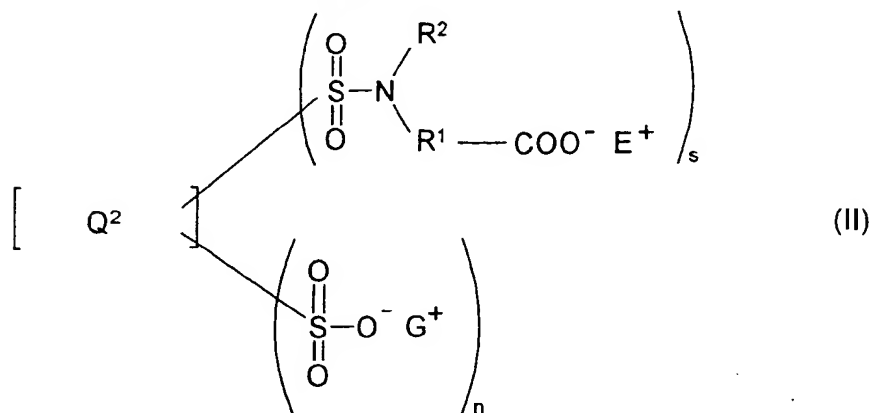
6. Verfahren zur Herstellung eines Pigmentdispergators nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man ein organisches Pigment aus der Gruppe der Perinon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Anthanthron-, Indanthron-, Dioxazin-, Diketopyrrolopyrrol-, Indigo-, Thioindigo-, Thiazinindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Pyranthron-, Isoviolanthron-, Flavanthron- oder Anthrapyrimidin-Pigmente chloresulfoniert, das entstandene Sulfochlorid mit einer Aminocarbonsäure der Formel (V),



umsetzt, und gegebenenfalls die freie Säure mit einem G⁺ oder E⁺ zugrundeliegenden Metallsalz oder Ammoniumsalz umsetzt.

7. Pigmentzubereitung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- a) mindestens einem organischen Pigment und
- b) mindestens einem Pigmentdispergator der Formel (II),



worin

Q² ein Rest eines organischen Pigments aus der Gruppe der Phthalocyanin-, Azo-, Benzimidazol-, Disazokondensations-, Perinon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Anthanthron-, Indanthron-, Dioxazin-, Diketopyrrolopyrrol-, Indigo-, Thioindigo-, Thiazinindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Pyranthron-, Isoviolanthron-, Flavanthron- oder Anthrapyrimidin-Pigmente ist; und

s, n, R¹, R², E⁺ und G⁺ die in den Ansprüchen 1 bis 5 genannten Bedeutungen haben.

8. Pigmentzubereitung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment gemäß a) ein Perylen-, Perinon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Anthrachinon-, Benzimidazol-, Disazokondensations-, Azo-, Indanthron-, Phthalocyanin-, Triarylcarbonium-, Dioxazin-, Aminoanthrachinon-, Diketopyrrolopyrrol-, Indigo-, Thioindigo-, Thiazinindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Pyranthron-, Isoviolanthron-, Flavanthron-, Anthrapyrimidin-Pigment oder ein Pigmentruß; oder ein Mischkristall oder eine Mischung davon ist.

9. Pigmentzubereitung nach Anspruch 7 oder 8, bestehend im wesentlichen aus

- a) 50 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines organischen Pigments gemäß a),
- b) 0,1 bis 25 Gew.-% mindestens eines Pigmentdispergators der Formel (II),
- c) 0 bis 25 Gew.-% an Hilfsmitteln, wobei die Anteile der jeweiligen Komponenten auf das Gesamtgewicht der Zubereitung (100 Gew.-%) bezogen sind.

10. Verfahren zur Herstellung einer Pigmentzubereitung nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man den oder die Pigmentdispergator(en) gemäß b), das oder die Pigment(e) gemäß a) und gegebenenfalls die Komponente c) miteinander mischt oder während des Herstellungsprozesses des Pigments oder Pigmentdispergators aufeinander einwirken läßt.

11. Verwendung einer Pigmentzubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9 zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft, insbesondere von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben, elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, sowie von Tinten und Druckfarben.